

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-059001

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

C01B 3/00

C22C 14/00

C23C 14/06

C23C 16/50

H01M 4/38

(21)Application number : 07-213409

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 22.08.1995

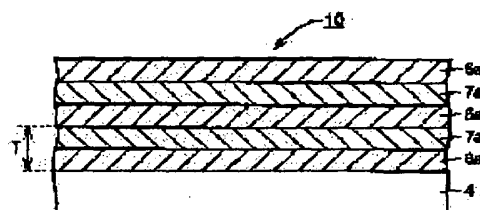
(72)Inventor : NAKAYAMA AKIRA

## (54) HYDROGEN-OCCLUSION LAMINATE MATERIAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an occlusion material having improved hydrogen occlusion quantity by using a repeating laminate structure consisting of a 1st layer having an hcp structure of a group 4A element (or its alloy or compound) and a 2nd layer having a bcc structure of a group 6-8A element (or its alloy or compound).

**SOLUTION:** This laminate material 10 composed of the repetition of 1st and 2nd layers is produced by depositing a 1st layer 6a composed of a group 4A element or an alloy or compound containing a group 4A element and having an hcp crystal structure stable at normal temperature and pressure and a 2nd layer 7a composed of a group 6A, 7A and/or 8A element or an alloy or compound containing a group 6A, 7A and/or 8A element and having a bcc crystal structure stable at normal temperature and pressure on a silicon substrate 4 by ion plating method, etc., using e.g. vacuum arc discharge to form a laminate structure having a thickness of  $\leq 600\text{nm}$  and repeating the lamination procedure. Hydrogen is occluded in the laminate film 10 by electrolytic charging method.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It has the structure which accumulated the 1st and 2nd layers. the 1st layer of the above It consists of the alloy or compound containing 4A group's element, or 4A group's element, and the crystal structure stable under ordinary temperature and an ordinary pressure is hcp structure. the 2nd layer of the above 6A, 7A, and 8A group's charge of hydrogen-absorption plywood whose stable crystal structure it consists of alloy or compound of one of elements or 6A and 7A, and 8A group which contains one of elements at least at least, and is bcc structure under ordinary temperature and an ordinary pressure.

[Claim 2] The charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 on which the laminated structure containing the above 1st and the 2nd layer is accumulated repeatedly.

[Claim 3] The charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 2 whose thickness of the aforementioned laminated structure is 600nm or less.

[Claim 4] The 1st layer of the above is a charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 which has the crystal structure which consists of bcc structure.

[Claim 5] The 2nd layer of the above of 6A, 7A, and 8A group which consists of alloy or compound of one of elements or 6A and 7A, and 8A group which contains one of elements at least at least is a charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 which consists of material with a larger bulk-modulus than the 1st layer of the above which consists of the alloy or compound containing 4A group's element, or 4A group's element.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] More specifically, this invention relates to the charge of hydrogen-absorption plywood excellent in hydrogen-absorption capacity about the charge of hydrogen-absorption plywood.

[0002]

[Description of the Prior Art] Material research / development of a hydrogen storing metal alloy have been actively performed as material, such as a medium for hydrogen storage / transportation, energy conversion, and hydrogen gas separation, refining, as the interest about a hydrogen energy system increases in recent years. The most important property as a hydrogen storing metal alloy is excelling in hydrogen-absorption capacity. Setting into the conventional material, the atomic ratio (H/M) of an occlusion hydrogen and a metal is  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{CaNi}_5$ . They are  $\text{H/M}=1.33$  and  $\text{ZrV}_2$  with  $\text{H/M}=1.00$  and  $\text{Mg}_2$  nickel. It is  $\text{H/M}=1.50$ .

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If a hydrogen absorption-discharge cycle is repeated when hydrogen-absorption material is massive (bulk), this hydrogen-absorption material will carry out pulverization. This pulverization has been a serious obstacle to the utilization as a hydrogen-absorption material. For this reason, although the attempt which thin-film-izes hydrogen-absorption material was made, there was a fault which becomes less than a sample with the massive amount of absorption hydrogen. Furthermore, when using hydrogen-absorption material for nickel-hydrogen rechargeable battery etc., developing the material beyond  $\text{H/M}=1.50$  as a standard of the amount of absorption hydrogen is expected.

[0004] Then, this invention aims at offering the charge of hydrogen-absorption plywood excellent in hydrogen-absorption capacity.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The invention-in-this-application person found out that the multilayer structure which carried out the laminating of the layer containing 4A group element with hcp structure and the layer which has the element of 6A, 7A, and 8A group was conventionally excellent in hydrogen-absorption capacity compared with material, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0006] So, the charge of hydrogen-absorption plywood of this invention has the structure which accumulated the 1st and 2nd layers. This 1st layer consists of the alloy or compound containing 4A group's element, or 4A group's element, and the crystal structure stable under ordinary temperature and an ordinary pressure is hcp structure. moreover, the 2nd layer -- 6A, 7A, and 8A group -- it consists of alloy or compound of one of elements or 6A and 7A, and 8A group which contains one of elements at least at least, and the stable crystal structure is bcc structure under ordinary temperature and an ordinary pressure

[0007] 4A group's element is a material which reacts with hydrogen and is easy to form a metal hydride. Although it is the material which the element of 6A, 7A, and 8A group cannot react easily with hydrogen, and cannot form a metal hydride easily on the other hand, move diffusion of the hydrogen in the layer is an easy material.

[0008] at the charge of hydrogen-absorption plywood of this invention, it writes in such multilayer composition and the hydrogen-absorption capacity which was markedly alike and was excellent is acquired as compared with the hydrogen-absorption material which consists of the conventional bulk and a thin film

[0009] The charge of hydrogen-absorption plywood of this invention is obtained by accumulating two sorts of matter which is different on a substrate using the PVD (physical vapor deposition) methods, such as a vacuum deposition method, the ion plating method, and the sputtering method, a gaseous-phase method like the CVD (chemical vacuum deposition) methods, such as a plasma CVD method, etc.

[0010] On other aspects of affairs where this invention is desirable, the laminated structure containing the 1st and 2nd

layers is accumulated repeatedly.

[0011] Thus, by repeating and accumulating a laminated structure, hydrogen-absorption capacity can be heightened further.

[0012] If the aspect of affairs of 1 where this invention is desirable is followed, the thickness of the laminated structure containing the above 1st and the 2nd layer will be 600nm or less.

[0013] Thus, practically sufficient hydrogen-absorption capacity can be acquired by setting thickness of a laminated structure to 600nm or less.

[0014] 4A group element of hcp structure carries out phase transition to bcc structure by carrying out the laminating of the layer which has bcc structure under ordinary temperature and an ordinary pressure, and contains 6A, 7A, and 8A group element whose bulk-modulus is size rather than 4A group element, and the layer containing 4A group element. Invention-in-this-application persons found out that the charge of hydrogen-absorption plywood beyond  $H/M=2.00$  was obtained by realizing such a 4A group's bcc structure, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0015] If hydrogen can be put into the position between tetrahedron grids of body-centered cubic lattice (bcc) structure as shown in drawing 4, this can realize  $H/M=6.00$  ideally and will be considered for hydrogen-absorption capacity to improve rather than the case where it is hexagonal-closest-packing (hcp) structure. By the film which such phase transition discovered, a diffraction peak with the bcc crystal structure which differs from the charge of plywood by the crystal structure analysis by the X-ray diffraction method is observed.

[0016] Moreover, possibility that a laminating period is short and change of the electronic structure by an increase (increase in the number of interfaces) or interface atom of an interface increasing etc. is participating in the increase in hydrogen storage capacity by the bird clapper is also considered.

[0017] So, on other aspects of affairs where this invention is desirable, it has the crystal structure which the 1st layer which consists of the alloy or compound containing 4A group's element becomes from bcc structure.

[0018] Moreover, on the desirable aspect of affairs of further others of this invention, the 2nd layer of 6A, 7A, and 8A group which consists of alloy or compound of one of elements or 6A and 7A, and 8A group which contains one of elements at least at least consists of material with a larger bulk-modulus than the 1st layer which consists of the alloy or compound containing 4A group's element, or 4A group's element.

[0019]

[Example] Hereafter, the cascade screen (Ti/Cr) of Ti (titanium) and Cr (chromium) by the ion plating method is explained as one example of this invention.

[0020] The cascade screen of Ti and Cr was formed by the ion plating method using vacuum arc discharge. In this case, Cr has the larger bulk-modulus than Ti. The concrete method of producing the multilayer of this Ti and Cr is explained using drawing 1.

[0021] Drawing 1 is the external view showing the composition of membrane formation equipment. With reference to drawing 1, the cathode evaporation material (evaporation sources 6 and 7) of Ti and Cr is arranged in a vacuum housing 1, and a substrate 4 is attached on the substrate electrode holder 3 installed in the rotary table 5. This substrate 4 consists of silicon. After fully carrying out evacuation, when the evaporation-source 6 side of Ti is turned to by rotating a rotary table 5 and Ti turns to the evaporation-source 7 side of Cr, evaporating Ti and Cr by arc discharge in a vacuum or argon gas atmosphere, Cr is formed respectively.

[0022] Each thickness (laminating period) of Ti and Cr was performed by controlling the rotational frequency of a rotary table 5. Moreover, membrane formation conditions are shown in the following table 1.

[0023]

[Table 1]

アーク電流 (T i)	8 0 A	基板バイアス	- 5 0 V
アーク電流 (C r)	8 0 A	基 板	S i
成膜圧力 (Torr)	$\leq 0.01$ mTorr	テーブル回転数	1 ~ 3 0 rpm

[0024] From the above-mentioned table 1, the arc current of the evaporation sources 6 and 7 of Ti and Cr set 80A and the membrane formation pressure to 0.01 or less mTorr respectively, set substrate bias to -50V, and set the table rotational frequency to 1 - 30rpm.

[0025] Thus, the cross section of the cascade screen of Ti and Cr which were obtained is shown in drawing 2. With reference to drawing 2, Ti layer 6a and Cr layer 7a are repeatedly accumulated on the substrate 4 which consists of silicon one by one, and the cascade screen 10 is constituted.

[0026] Hydrogen-absorption processing was performed to the cascade screen of this Ti and Cr by the electrolysis

charging method. The equipment which performs this hydrogen-absorption processing is shown in drawing 3 .

[0027] The sample 10 shown in drawing 2 in performing hydrogen absorption with reference to drawing 3 is dipped in 0.1 M-NaOH solution, and it is 0.5 M-K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> about the Pt counter electrode 12. It dipped in the solution. In this sample 10, positive current was respectively passed for negative current predetermined time by the constant current power supply 11 again at the Pt counter electrode 12. ADVANTEST TR6120A was used for this low-current power supply 11.

[0028] In addition, current value set to 10mA fundamentally, and set up time to pass current in 1 hour. (Current A) x time (s) was equivalent to quantity of electricity, and calculated the yield of the hydrogen by electrolysis using this value (Faraday's law).

[0029] Measurement of hydrogen by which occlusion was carried out was carried out by Horiba EMGA621. This equipment can analyze analysis of the absolute magnitude of hydrogen, or temperature up analysis.

[0030] It gave this invention material A-G and the comparison material H and I which show the above-mentioned hydrogen-absorption processing in the following table 2. The result is shown in Table 2.

[0031] In addition, this invention material A-G changes a laminating period (T of drawing 2 ) respectively, and is LaNi<sub>5</sub> in the comparison material H and I. The thing of the monolayer structure of TiCr was used.

[0032] Moreover, the existence of the diffraction peak from different bcc structure from the quality of a laminated material by the X diffraction is also collectively shown in the following table 2.

[0033] In addition, hydrogen storage capacity was specifically calculated by the following methods. The temperature up of the film (or cascade screen) is carried out first, and the fixed quantity of the hydrogen which came out of the film is carried out by gas analysis. The film from which hydrogen escaped succeeding is melted from an acid, and the fixed quantity of the film atom is carried out by the chemical analysis. H/M is calculated from these both result.

[0034]

[Table 2]

		膜 構 成 材 料	体 積 弾 性 率 比 (bcc/hcp)	積 層 周 期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	新規bcc構造 のX線回折ピークの有無
本 発 明 材	A	Ti/Cr	1.81	2	4.8	有
	B	Ti/Cr	1.81	4	4.3	有
	C	Ti/Cr	1.81	20	1.8	無
	D	Ti/Cr	1.81	50	1.6	無
	E	Ti/Cr	1.81	125	1.5	無
	F	Ti/Cr	1.81	400	1.3	無
	G	Ti/Cr	1.81	600	1.0	無
比 較 材	H	LaNi <sub>5</sub>			0.4	
	I	TiCr			1.2	

[0035] From the result of Table 2, by carrying out the laminating of Ti and the Cr shows that the hydrogen-absorption capacity superior to the conventional material is acquired. Moreover, when the diffraction peak of new bcc structure is acquired, it also turns out that hydrogen storage capacity increases rapidly.

[0036] Next, also about the combination of material other than Ti and Cr, the method of producing the film of a Ti/Cr system and the hydrogen-absorption method, and the same method were performed, and hydrogen storage capacity was investigated. The result is shown in the following table 3.

[0037]

[Table 3]

		膜 構 成 材	体 積 弾 性 率 比 (bcc/hcp)	積 層 周 期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	新規bcc構造 のX線回折ピー クの有無
本 発 明 材	A	Ti/Mo	2.59	5.1	4.9	有
	B	Ti/W	3.08	6.5	5.1	有
	C	Ti/Fe	1.60	1.8	3.5	有
	D	Zr/Cr	2.28	4.4	4.5	有
	E	Zr/Mo	3.27	7.5	4.8	有
	F	Zr/W	3.88	8.3	5.0	有
	G	Zr/Fe	2.02	2.3	3.2	有
	H	Hf/Cr	1.74	3.8	4.9	有
	I	Hf/Mo	2.50	5.5	5.1	有
	J	Hf/W	2.97	7.1	4.5	有
K	Hf/Fe	1.54	2.2	3.1	有	

[0038] It became clear from the result of Table 3 that the hydrogen-absorption capacity which was very excellent also in the combination of material other than the cascade screen of Ti and Cr when carrying out the laminating of the layer containing the element of 4A group whose crystal structure stable under ordinary temperature and an ordinary pressure is hcp structure, and 6A and 7A whose crystal structure stable under ordinary temperature and an ordinary pressure is bcc structure, and the layer which it becomes from 8A group's element is acquired.

[0039] Moreover, it can guess easily that the same effect is expectable with not only a thing but the compound and alloy with which the charge of plywood consists of a single element.

[0040] Although the hydrogen-absorption capacity which excelled the conventional material also in carrying out the laminating of the layer containing 4A group's element and the layer containing the element of 6A, 7A, and 8A group from the result of above-mentioned Table 2 and 3 is acquired, when the diffraction peak of new bcc structure is acquired especially, it turns out that hydrogen storage capacity increases rapidly.

[0041] It should be thought that the example indicated this time is [ no ] instantiation at points, and restrictive. The range of this invention is shown by the above-mentioned not explanation but claim, and it is meant that a claim, an equal meaning, and all change in within the limits are included.

[0042]

[Effect of the Invention] It has the structure which carried out the laminating of two sorts of different matter. one sort of the matter which carried out the laminating 4A group's element, Or it consists of the alloy or compound containing 4A group's element, and the crystal structure stable under ordinary temperature and an ordinary pressure is hcp structure. 6A, 7A, and 8A group at least One of elements, [ one more sort of matter ] Or it consists of alloy or compound of 6A, 7A, and 8A group which contains one of elements at least, and the charge of hydrogen-absorption plywood whose stable crystal structure is bcc structure under ordinary temperature and an ordinary pressure can realize hydrogen storage capacity superior to the conventional hydrogen-absorption material.

[0043] Moreover, when a different new diffraction peak from two sorts of matter which originates in the bcc crystal structure according to an X diffraction and which carried out the laminating is acquired, further excellent hydrogen storage capacity can be realized.

[0044] The charge of hydrogen-absorption plywood of this invention brings a big effect to realization of a long lasting rechargeable battery or a high sensitivity hydrogen sensor.

[Translation done.]

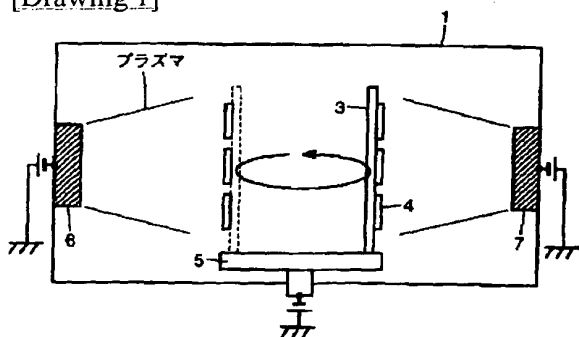
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

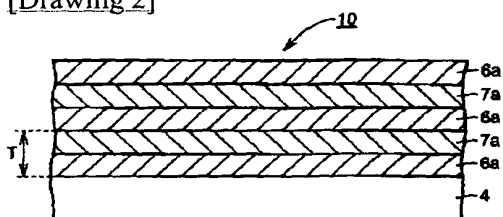
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

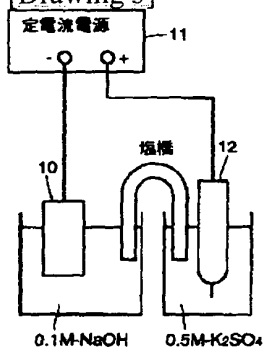
[Drawing 1]



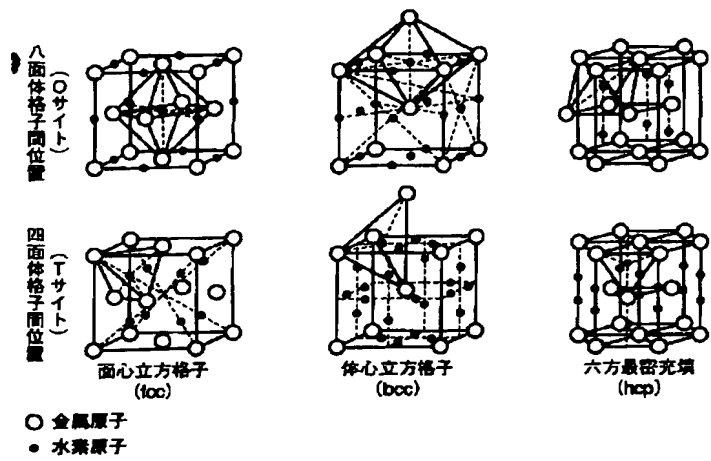
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59001

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/00			C 0 1 B 3/00	B
C 2 2 C 14/00			C 2 2 C 14/00	A
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	N
16/50			16/50	
H 0 1 M 4/38			H 0 1 M 4/38	A
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-213409

(22) 出願日 平成7年(1995)8月22日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 中山 明

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

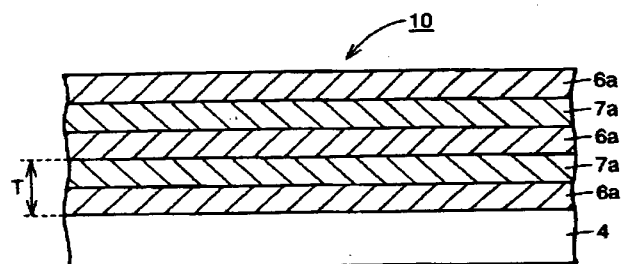
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵積層材料

(57) 【要約】

【課題】 水素吸蔵能力に優れた水素吸蔵積層材料を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵積層材料10は、常温・常圧下で安定な結晶構造がh c p構造である4 A族のT iを含む層6 aと、常温・常圧下で安定な結晶構造がb c c構造であるC rを含む層7 aとを積重ねた構造を有している。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1および第2の層を積重ねた構造を有し、

前記第1の層は、4A族の元素あるいは4A族の元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、かつ常温・常圧下で安定な結晶構造がhcp構造であり、

前記第2の層は、6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素、あるいは6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、常温・常圧下で安定な結晶構造がbcc構造である、水素吸蔵積層材料。

【請求項2】 前記第1および第2の層を含む積層構造が繰り返し積重ねられている、請求項1に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項3】 前記積層構造の厚みが600nm以下である、請求項2に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項4】 前記第1の層は、bcc構造よりなる結晶構造を有している、請求項1に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項5】 6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素、あるいは6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素を含む合金もしくは化合物よりなる前記第2の層は、4A族の元素、あるいは4A族の元素を含む合金もしくは化合物よりなる前記第1の層より体積弾性率が大きい材料よりなっている、請求項1に記載の水素吸蔵積層材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵積層材料に関し、より具体的には、水素吸蔵能力に優れた水素吸蔵積層材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、水素エネルギーシステムへの関心が高まるに従い、水素貯蔵・輸送用媒体、エネルギー変換および水素ガス分離・精製などの材料として、水素吸蔵合金の材料研究／開発が活発に行なわれてきた。水素吸蔵合金として最も重要な特性は水素吸蔵能力に優れていることである。従来の材料においては、吸蔵水素と金属との原子比(H/M)は、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{CaNi}_5$ で $\text{H}/\text{M}=1.00$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ で $\text{H}/\text{M}=1.33$ 、 $\text{ZrV}_2$ で $\text{H}/\text{M}=1.50$ である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】水素吸蔵材料が塊状(バルク)の場合には、水素吸収-放出サイクルを繰り返すと、この水素吸蔵材料が微粉化する。この微粉化は、水素吸蔵材料としての実用化に大きな障害になっている。このため、水素吸蔵材料を薄膜化する試みがなされているが、吸収水素量が塊状の試料より少なくなる欠点があった。さらに、水素吸蔵材料をNi-水素二次電池などに用いる場合には、吸収水素量の目安としてH/

2

M=1.50以上の材料を開発することが期待されている。

【0004】そこで本発明は、水素吸蔵能力に優れた水素吸蔵積層材料を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、鋭意検討した結果、hcp構造を持つ4A族元素を含む層と、6A、7A、8A族の元素を有する層とを積層した多層構造が、従来材料と比べて水素吸蔵能力に優れていることを見出した。

【0006】それゆえ、本発明の水素吸蔵積層材料は、第1および第2の層を積重ねた構造を有している。この第1の層は、4A族の元素、あるいは4A族の元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、かつ常温・常圧下で安定な結晶構造がhcp構造である。また第2の層は、6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素、あるいは6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、常温・常圧下で安定な結晶構造がbcc構造である。

【0007】4A族の元素は水素と反応し、金属水素化合物を形成しやすい材料である。一方、6A、7A、8A族の元素は水素と反応しにくく、金属水素化合物を形成しにくい材料であるが、その層内における水素の移動拡散が容易な材料である。

【0008】本発明の水素吸蔵積層材料では、このような多層膜構成にしたため、従来のバルクおよび薄膜よりなる水素吸蔵材料と比較して、格段に優れた水素吸蔵能力が得られる。

【0009】本発明の水素吸蔵積層材料は、たとえば真空蒸着法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法などのPVD(物理蒸着)法や、プラズマCVD法などのCVD(化学蒸着)法のような気相法などを用いて基板上に異なる2種の物質を積重ねることで得られる。

【0010】本発明の好ましい他の局面では、第1および第2の層を含む積層構造が繰り返し積重ねられている。

【0011】このように積層構造を繰り返し積重ねることにより、より一層水素吸蔵能力を高めることができる。

【0012】本発明の好ましい一の局面に従えば、上記の第1および第2の層を含む積層構造の厚みは600nm以下である。

【0013】このように積層構造の厚みを600nm以下とすることにより、実用上十分な水素吸蔵能力を得ることができる。

【0014】常温・常圧下でbcc構造を有し4A族元素よりも体積弾性率が大きい6A、7A、8A族元素を含む層と、4A族元素を含む層とを積層することにより、hcp構造の4A族元素がbcc構造に相転移す

3

る。本願発明者らは、鋭意検討した結果、このような4 A族のbcc構造を実現することにより、 $H/M=2.00$ 以上の水素吸蔵積層材料が得られることを見出した。

【0015】これは、図4に示すように体心立方格子(bcc)構造の四面体格子間位置に水素を入れることができれば、理想的には $H/M=6.00$ が実現でき、六方最密充填(hcp)構造の場合よりも水素吸蔵能力が向上するためと考えられる。このような相転移の発現した膜では、X線回折法による結晶構造解析により積層材料とは異なるbcc結晶構造を持つ回折ピークが観測される。

【0016】また、積層周期が短くなることにより、界面の増加(界面数の増加)あるいは界面原子が増加することによる電子構造の変化なども水素吸蔵量の増加に関与している可能性も考えられる。

【0017】それゆえ、本発明の好ましい他の局面では、4 A族の元素を含む合金もしくは化合物よりなる第1の層が、bcc構造よりなる結晶構造を有している。

【0018】また本発明の好ましいさらに他の局面では、6 A、7 Aおよび8 A族の少なくともいずれかの元素、あるいは6 A、7 Aおよび8 A族の少なくともいずれかの元素を含む合金もしくは化合物よりなる第2の層は、4 A族の元素、あるいは4 A族の元素を含む合金もしくは化合物よりなる第1の層より体積弾性率が大きい

4

材料よりなっている。

【0019】

【実施例】以下、本発明の1つの実施例として、イオンプレーティング法によるTi(チタン)とCr(クロム)との積層膜(Ti/Cr)について説明する。

【0020】真空アーク放電を利用したイオンプレーティング法によりTiとCrとの積層膜を形成した。この場合、Crは、Tiよりも大きい体積弾性率を有している。このTiとCrとの多層膜の具体的な作製法について図1を用いて説明する。

【0021】図1は、成膜装置の構成を示す外観図である。図1を参照して、真空容器1中にTiおよびCrの陰極蒸発材料(蒸発源6および7)を配置し、回転テーブル5に設置した基板ホルダ3上に基板4を取付ける。この基板4はたとえばシリコンよりなっている。十分に真空排気した後、真空中あるいはアルゴンガス雰囲気中でTi、Crをアーク放電により蒸発させながら、回転テーブル5を回転させることにより、Tiの蒸発源6側を向いたときにTiが、Crの蒸発源7側を向いたときにCrが各々成膜される。

【0022】TiとCrのそれぞれの層厚(積層周期)は回転テーブル5の回転数を制御することにより行なった。また成膜条件は以下の表1に示す。

【0023】

【表1】

アーク電流(Ti)	80 A	基板バイアス	-50 V
アーク電流(Cr)	80 A	基 板	Si
成膜圧力(Torr)	$\leq 0.01$ mTorr	テーブル回転数	1~30 rpm

【0024】上記の表1より、TiおよびCrの蒸発源6および7のアーク電流は各々80 A、成膜圧力を0.01 mTorr以下とし、基板バイアスを-50 Vとし、テーブル回転数を1~30 rpmとした。

【0025】このようにして得られたTiとCrとの積層膜の断面図を図2に示す。図2を参照して、シリコンよりなる基板4上に、Ti層6aとCr層7aとが順次繰り返し積重ねられて積層膜10を構成している。

【0026】このTiとCrとの積層膜に電解チャージ法によって水素吸蔵処理を施した。この水素吸蔵処理を行なう装置を図3に示す。

【0027】図3を参照して、水素吸蔵を行なうにあたって、図2に示す試料10を0.1 M-NaOH溶液に浸し、かつPt対極12を0.5 M-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液に浸した。この試料10には負の電流を、またPt対極12には正の電流を、各々定電流電源11により所定の時間流した。この低電流電源11には、アドバンテスト製TR6120 Aを使用した。

【0028】なお電流値は基本的に10 mAとし、電流

を流す時間を1時間に設定した。電流(A)×時間(s)が電気量に相当し、この値を用いて電気分解による水素の発生量を計算(ファラデーの法則)した。

【0029】吸蔵された水素の測定は堀場製EMGA621で実施した。この装置は水素の絶対量の分析と昇温分析のいずれかの分析を行なうことができる。

【0030】上記の水素吸蔵処理を、以下の表2に示す本発明材A~Gと比較材H、Iとに施した。その結果を表2に示す。

【0031】なお、本発明材A~Gは、各々積層周期(図2のT)を変えたものであり、比較材H、IにはLaNi<sub>5</sub>とTiCrの単層構造のものを用いた。

【0032】また、以下の表2には、X線回折による積層物質とは異なるbcc構造からの回折ピークの有無も併せて示す。

【0033】なお、水素吸蔵量は具体的には以下の方法で求めた。まず膜(もしくは積層膜)を昇温し、その膜から出てきた水素をガス分析により定量する。引続き水素の抜けた膜を酸で溶かし、膜原子を化学分析により定

10

20

40

50

量する。この両者の結果からH/Mを求めている。

【表2】

【0034】

	膜 構 成 材	体 積 弾 性 率 比 (bcc/hcp)	積 層 周 期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	新規bcc構造 のX線回折ピーク の有無
本 発 明 材	A Ti/Cr	1.81	2	4.8	有
	B Ti/Cr	1.81	4	4.3	有
	C Ti/Cr	1.81	20	1.8	無
	D Ti/Cr	1.81	50	1.6	無
	E Ti/Cr	1.81	125	1.5	無
	F Ti/Cr	1.81	400	1.3	無
	G Ti/Cr	1.81	600	1.0	無
比 較 材	H LaNi <sub>5</sub>			0.4	
	I TiCr			1.2	

【0035】表2の結果より、TiとCrとを積層することにより、従来の材料より優れた水素吸蔵能力が得られることがわかる。また新たなbcc構造の回折ピークが得られた場合には、水素吸蔵量が急激に増加することもわかる。

【0036】次に、TiとCr以外の材料の組合せに関

しても、Ti/Cr系の膜の作製法および水素吸蔵方法と同様の方法を行なって、水素吸蔵量を調べた。その結果を以下の表3に示す。

【0037】

【表3】

	膜 構 成 材	体 積 弾 性 率 比 (bcc/hcp)	積 層 周 期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	新規bcc構造 のX線回折ピーク の有無
本 発 明 材	A Ti/Mo	2.59	5.1	4.9	有
	B Ti/W	3.08	6.5	5.1	有
	C Ti/Fe	1.60	1.8	3.5	有
	D Zr/Cr	2.28	4.4	4.5	有
	E Zr/Mo	3.27	7.5	4.8	有
	F Zr/W	3.88	8.3	5.0	有
	G Zr/Fe	2.02	2.3	3.2	有
	H Hf/Cr	1.74	3.8	4.9	有
	I Hf/Mo	2.50	5.5	5.1	有
	J Hf/W	2.97	7.1	4.5	有
	K Hf/Fe	1.54	2.2	3.1	有

【0038】表3の結果より、TiとCrとの積層膜以外の材料の組合せでも、常温・常圧下で安定な結晶構造がhcp構造である4A族の元素を含む層と、常温・常圧下で安定な結晶構造がbcc構造である6A、7A、8A族の元素よりなる層とを積層させれば、非常に優れ

た水素吸蔵能力の得られることが判明した。

【0039】また、積層材料が単一元素からなるものだけでなく、化合物や合金などでも同様の効果が期待できることは容易に類推できる。

【0040】上記の表2および表3の結果より、4A族

7

の元素を含む層と6A、7A、8A族の元素を含む層とを積層するだけでも従来の材料よりも優れた水素吸蔵能力が得られるが、特に、新たなbcc構造の回折ピークが得られる場合には水素吸蔵量が急激に増加することがわかる。

【0041】今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0042】

【発明の効果】異なる2種の物質を積層した構造を有し、その積層した物質の1種が4A族の元素、あるいは4A族の元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、かつ常温・常圧下で安定な結晶構造がhcp構造であり、もう1種の物質が6A、7Aおよび8A族の少なくともいずれかの元素、あるいは6A、7A、および8A族の少なくともいずれかの元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、常温・常圧下で安定な結晶構造がbcc構造である水素吸蔵積層材料によって、従来の水素吸蔵材料よりも優れた水素吸蔵量を実現することがで

8

きる。

【0043】またX線回折によりbcc結晶構造に起因する積層した2種の物質とは異なる新規な回折ピークが得られる場合には、より一層優れた水素吸蔵量を実現することができる。

【0044】本発明の水素吸蔵積層材料は、長寿命な2次電池あるいは高感度な水素センサなどの実現に大きな効果をもたらす。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】成膜装置の工程を示す外観図である。

【図2】本発明の一実施例におけるTiとCrとの積層膜の構成を概略的に示す断面図である。

【図3】水素吸蔵処理を実現する装置の構成を示す模式図である。

【図4】fcc、bcc、hcp格子中の水素原子の位置を示す図である。

【符号の説明】

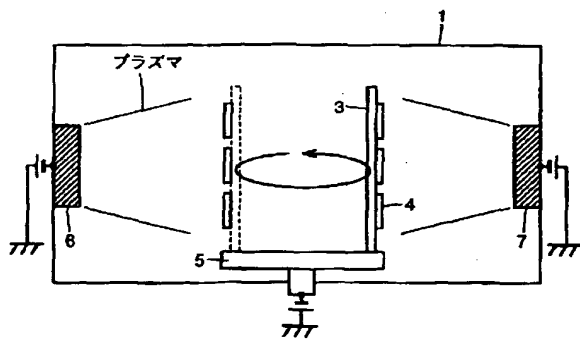
4 基板

6a Ti層

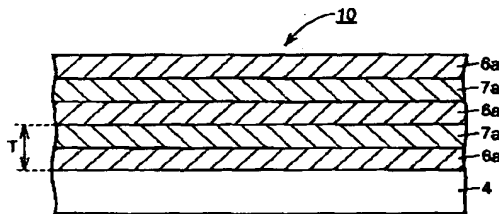
7a Cr層

10 TiとCrとの積層膜

【図1】



【図2】



【図3】

